

高乙烯选择性的 ODE 反应 催化剂 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 的 XPS 研究^{*}

罗继忠 万惠霖^{**}

(厦门大学化学系固体表面化学物理国家重点实验室 厦门 361005)

关键词 稀土氟化物 氧化钇 结构缺陷 乙烷氧化脱氢 XPS

低碳烷烃临氧转化制烯烃越来越为人们所重视。近十几年来,由乙烷氧化脱氢制乙烯(ODE)反应催化剂的研究日趋活跃,在多相催化剂如 Li^+/MgO $\text{V}-\text{Mo}-\text{O}$ 和稀土氧化物取得了较好的结果。但是,现今所研制和开发出的催化剂都存在有诸如催化剂失活,时空产率低等缺点,在今后一段时期,对于乙烷氧化制乙烯反应催化剂的研制开发和对催化作用本质的认识仍是一个活跃的富有挑战性的课题。本文报道了我们基于针对 OCM 和 ODE 反应而研制的碱土金属氟化物促进的稀土金属氟氧化物新研制的稀土氟化物改性的稀土氧化物催化剂 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$, 该催化剂对于 ODE 反应显示了非常高的乙烯选择性。对催化剂上的常温 XPS 测试结果也进行了报道。

$\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 催化剂在 973K 下 ODE 评价结果列于表 1。 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 系列催化剂,特别是 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ (摩尔分数比为 1:3) 具有非常高的活性和选择性。

表 1 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 催化剂在 973K 下 ODE 评价结果

Table 1 The ODE results on $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ catalyst at 973K^a

Catalyst	O ₂ Conv. %	Selectivity (%)				H ₂ Conv. %	Yield of C ₂ H ₄ %
		CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄		
Quartz sand	3.4	16.5	0.0	0.0	2.1	1.76	
$\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ (3:1 in molar)	87.8	13.8	3.0	14.0	49.3	34.1	
$\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ (1:1 in molar)	90.3	13.6	3.2	15.6	46.7	31.6	
$\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ (1:3 in molar)	88.4	12.1	5.0	2.0	55.0	4.5	

a. Reaction temperature 973K, feed (C₂H₆: O₂: N₂ = 2:1:7) flow rate 40mL/min.

表 2 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 催化剂中元素结合能 (eV)

Table 2 The element binding energy in $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ catalysts

Catalysts	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ -LaF ₃ (3:1)	Y ₂ O ₃ -LaF ₃ (1:1)	Y ₂ O ₃ -LaF ₃ (1:3)	LaF ₃
La 3d _{5/2}	—	834.46	835.28	836.96	836.66
Y 3d _{5/2}	156.27	157.03	156.87	156.96	—
F 1s	—	684.87	684.67	684.82	684.71

^{*} 国家自然科学基金资助课题

^{**} 通讯联系人

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 催化剂中各元素的结合能列于表 2。由表中可以看出,随着催化剂中的 LaF_3 含量的增加, $\text{F}1s$ 的结合能保持不变,与单纯的 Y_2O_3 中相比,催化剂中的 $\text{Y}3d_{5/2}$ 的结合能略有升高,而 $\text{La}3d_{5/2}$ 的结合能逐渐升高。对于 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ (摩尔分数比 1:3), 其 $\text{La}3d_{5/2}$ 的结合能比单纯 LaF_3 的相应的结合能还要高 0.3 eV。催化剂中元素结合能的变化和 XRD 结果表明,在催化剂的制备过程中 Y_2O_3 相和 LaF_3 相发生了相互作用,阴阳离子发生交换。对于 Y_2O_3 相,如果 Y 配位层中的 O^{2-} 为 F 取代,由于 F 的电负性比 O 的大,所以 $\text{Y}3d_{5/2}$ 的结合能升高。对于 LaF_3 则可能有两种作用,一种是 O^{2-} 取代了 LaF_3 晶格中的 F^- , 形成了结构缺陷,使 $\text{La}3d_{5/2}$ 的结合能降低,另外一种则是 LaF_3 的晶格收缩,使 $\text{La}3d_{5/2}$ 的结合能逐渐升高。随着 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 催化剂中 LaF_3 含量的增加,后一种作用逐渐占主导地位, $\text{La}3d_{5/2}$ 的结合能逐渐升高。对于 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ (摩尔分数比 1:3), 其 $\text{La}3d_{5/2}$ 的结合能甚至比单纯 LaF_3 的相应的结合能还要高 0.3 eV。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 催化剂的高选择性可能主要源于对于 ODE 反应相对惰性的 LaF_3 对于 Y_2O_3 活性中心的分离作用。而 Y_2O_3 与 LaF_3 相的相互作用生成各种结构缺陷也可能对催化剂的选择性提高有利。

致谢,中国科学院兰州化学物理研究所 O SSO 国家重点实验室寇元研究员和张兵副研究员在 XPS 测试工作上的大力协助。

XPS Study of Highly Selective ODE Catalysts of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$

Luo Jizhong Wan Huilin

(Department of Chemistry and Key Laboratory for Physical Chemistry of
the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ catalysts, especially $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ (1:3 in molar) show very high ethylene selectivity for the oxidative dehydrogenation of ethane. The change of the binding energies of $\text{La}3d_{5/2}$ and $\text{Y}3d_{5/2}$ in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ series catalysts show that Y_2O_3 and LaF_3 might interact with each other. The formation of structure defects such as O^- and/or anionic vacancies as well as the isolation function of LaF_3 in Y_2O_3 might responsible for the high ethylene selectivity.

Keywords Rare earth fluoride Yttria Structure defect Oxidative dehydrogenation of ethane XPS